

(51)Int.Cl.⁶A 61 K 7/13
C 09 B 67/42
D 06 P 3/08

識別記号

庁内整理番号

F 1

A 61 K 7/13
C 09 B 67/42
D 06 P 3/08

技術表示箇所

A

審査請求 有 請求項の数16 O.L (全8頁)

(21)出願番号

特願平8-6832

(22)出願日

平成8年(1996)1月18日

(31)優先権主張番号 95 00587

(32)優先日 1995年1月19日

(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 391023932

ロレアル

L'OREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 エリック・ポン

フランス・92110・クリシ・リュ・アン

リ・バルブッセ・9

(72)発明者 ロラン・ドゥ・ラ・メトリ

フランス・78110・ル・ヴェジネ・ブルー

パール・デ・エタスニス・31

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 ケラチン繊維の酸化染色組成物と、この組成物を使用した染色方法

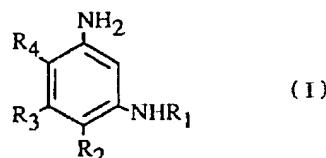
(57)【要約】

【課題】 染色力、および洗髪や光等の要因に対する染色の持続性に優れた酸化染色組成物およびこの組成物を用いた染色方法を提供する。

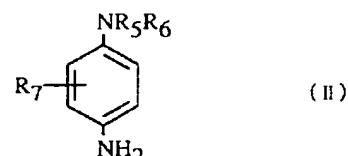
【解決手段】 染色に適した媒体中に、パラーフェニレンジアミン、2-メチルパラーフェニレンジアミン等の第1の酸化塩基、

-次の式(I) :

【化1】

【上式(I)中、R₁は水素原子等を表し、R₂およびR₃は水素原子等を表し、R₄はC₁—C₄のアルコキシ基等を表す】で示されるメターフェニレンジアミン誘導体類等の修正剤、

-次の式(II) :

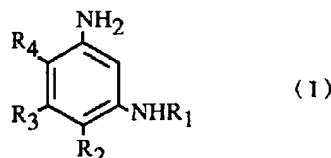
【上式(II)中、R₅はC₁—C₄のアルキル基等を表し、R₆はC₁—C₄のモノヒドロキシアルキル基等を表し、R₇は水素原子等を表す】で示される第3級パラーフェニレンジアミン誘導体類等の第2の酸化塩基、を含有せしめ、これらの染色組成物を使用してケラチン繊維を染色する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に、
-パラーフェニレンジアミン、2-メチル-パラーフェニレンジアミン、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの第1の酸化塩基、

-次の式(I)：

【化1】

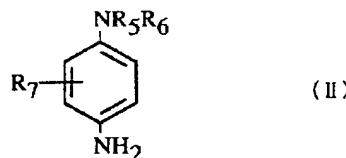


[上式(I)中、R₁は、水素原子、またはC₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のモノヒドロキシアルキル基、またはC₂～C₄のポリヒドロキシアルキル基を表し；R₂およびR₃は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、またはC₁～C₄のアルキル基、もしくはC₁～C₄のヒドロキシアルコキシ基を表し、

R₄は、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアミノアルコキシ基、C₁～C₄のモノヒドロキシアルコキシ基またはC₂～C₄のポリヒドロキシアルキル基、または2,4-ジアミノフェノキシアルコキシ基を表し、R₁が水素原子を示す場合、R₂およびR₄は同時にβ-ヒドロキシエチルオキシ基を示さず、R₁、R₂およびR₃が同時に水素原子を示す場合、R₄はメトキシ以外のものである]で示されるメターフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩から選択される少なくとも1つの修正剤、

-次の式(I I)：

【化2】



[上式(I I)中、R₅は、C₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のモノヒドロキシアルキル基、またはC₂～C₄のポリヒドロキシアルキル基を表し；R₆は、C₁～C₄のモノヒドロキシアルキル基、またはC₂～C₄のポリヒドロキシアルキル基を表し；R₇は、水素原子、C₁～C₄のアルキル基、またはC₁～C₄のアルコキシ基、またはハロゲン原子を示す]で示される第3級パラーフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも1つの第2の酸化塩基、を含有してなることを特徴とするヒトの髪等のケラチン繊維の酸化染色組成物。

【請求項2】 酸との付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類および酒石酸塩類から選択されること

を特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 式(I I)のメターフェニレンジアミン誘導体類が、3,5-ジアミノ-1-エチル-2-メトキシベンゼン、3,5-ジアミノ-2-メトキシ-1-メチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-エトキシベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)メタン、1-(β-アミノエチルオキシ)-2,4-ジアミノベンゼン、2-アミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-4-メチルアミノベンゼン、2,4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、2,4-ジアミノ-5-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-1-メチルベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β,γ-ジヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類から選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 式(I I)の第3級パラーフェニレンジアミン誘導体類が、1-(N-エチル-N'-β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N,N'-ビス(β,γ-ジヒドロキシプロピル)アミノ-4-アミノベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類から選択されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 パラーフェニレンジアミンおよび/または2-メチル-パラーフェニレンジアミンおよび/または酸とのこれらの化合物の付加塩類が、染色組成物の全重量に対して、約0.0005～10重量%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項6】 パラーフェニレンジアミンおよび/または2-メチル-パラーフェニレンジアミンおよび/または酸とのこれらの化合物の付加塩類が、染色組成物の全重量に対して、約0.05～7重量%であることを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 式(I)のメターフェニレンジアミン誘導体が、染色組成物の全重量に対して、0.0001～5重量%であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】 式(I)のメターフェニレンジアミン誘導体が、染色組成物の全重量に対して、0.005～3重量%であることを特徴とする請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 式(I I)の第3級パラーフェニレンジアミン誘導体が、染色組成物の全重量に対して、0.005～10重量%であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 10】 式 (I I) の第3級パラーフェニレンジアミン誘導体が、染色組成物の全重量に対して、0.05～7重量%であることを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】 前記染色に適した媒体が、水、または、水と、C₁～C₄の低級アルカノール類、グリセロール、グリコール類およびグリコールエーテル類、芳香族アルコール類、それらの類似物および混合物から選択される少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 12】 pHが、2～12であることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 13】 パラーフェニレンジアミン、2-メチル-パラーフェニレンジアミン、式 (I I) の第3級パラーフェニレンジアミン誘導体類、およびそれらの付加塩類以外の酸化塩基類、および/または式 (I) のメターフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩類以外の修正剤類、および/または直接染料類を、さらに含有してなることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 14】 ヒトの髪等のケラチン組成に、請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の染色組成物を適用し、使用時に染色組成物に添加されるか、同時に、または順次、別々に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤により、酸性、中性もしくはアルカリ性の pH で呈色せしめることを特徴とするヒトの髪等のケラチン繊維の染色方法。

【請求項 15】 酸化組成物中に存在する酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルキル金属の臭素酸塩、過ホウ酸塩および過硫酸塩等の過塩から選択されてなることを特徴とする請求項 14 に記載の染色方法。

【請求項 16】 請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の染色組成物を収容する第1の区分と、該染色組成物と組合せて用いられる酸化剤を含有する酸化組成物を収容する第2の区分の多区分を有することを特徴とする多区分染色装置または染色キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも1つの、適切に選択されたメターフェニレンジアミン誘導体と、少なくとも1つの、適切に選択された第3級パラーフェニレンジアミン誘導体と組み合わせて、パラーフェニレンジアミンおよび/または2-メチル-パラーフェニレンジアミンとを含有する、ケラチン繊維、特に髪などのヒトのケラチン繊維の酸化染色組成物、およびこの組成物を使用した染色方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ケラチン繊維、特にヒトの髪

を、酸化染料の先駆物質類、特に、一般に、"酸化塩基"と呼ばれるオルトフェニレンジアミン類またはパラーフェニレンジアミン類、オルト-アミノフェノール類またはパラ-アミノフェノール類を含有する染色組成物類で染色することが知られている。酸化染料の先駆物質、すなわち酸化塩基類は、酸化物質と組み合わせる無色かわずかに着色した化合物類であり、酸化縮合により、着色した化合物類および染料類になる。

【0003】 また、修正剤類または染料変調剤類と組み合わせることにより、酸化塩基類により得られる色調を変化させることができることができており、変調剤は、特に、芳香族のメタージアミン類、メターアミノフェノール類およびメタージフェノール類から選択される。

【0004】 酸化塩基類および修正剤類として使用される種々のモジュールは、豊富なカラーパレットを得ることを可能にする。

【0005】 これら酸化染料類により得られる、いわゆる永久的な着色は、さらに、いくらかの要求を満足させるものでなくてはならない。すなわち、毒生物学的な欠点がなく、所望の強度の色調が得られ、外的要因（光、陥悪な天候、洗浄、ペーマ、汗、摩擦）に対して良好な持続性を有するものでなくてはならない。

【0006】 また、染料類は、白髪に着色可能なものでなければならず、最後に、可能な限り、非選択的でなければならぬ；言い換えれば、実際に、髪の先端から末端までの敏感度（傷み具合）が異なる、1本のケラチン繊維に沿った着色偏差が最小になるようにしなければならない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 少なくとも1つの酸化染料の先駆物質と組み合わせて、修正剤として少なくとも1つのメターフェニレンジアミン誘導体を含有する、ケラチン繊維の酸化染色組成物類は、既に、仏国特許第2362116号にて提案されている。しかしながら、これらの組成物類にて得られた着色は、特に、髪が洗髪および光にさらされるといった、種々の攻撃的な要因に対する着色の持続性について、全く満足のいくものではなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】 本発明の目的は、ケラチン繊維、特に、髪のようなヒトのケラチン繊維の酸化染色用で、良好な染色特性を有する新規な組成物類を提供することにある。

【0009】

本出願人は、
-パラーフェニレンジアミン、および/または2-メチル-パラーフェニレンジアミン、および/または酸とのそれらの付加塩類の1つ、
-式 (I) として以下に記載する、少なくとも1つの特定のメターフェニレンジアミン誘導体、

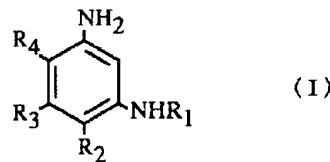
式 (I I) として以下に記載する、少なくとも 1 つの特定の第 3 級パラーフェニレンジアミン誘導体、を組み合わせることによって、特に耐性があり、選択性が低く、強い着色力を生じる新規の染料類を得ることが可能になることを見い出した。

【0010】この発見が、本発明の基礎を形成するものである。

【0011】よって、本発明の第 1 の主題は、ケラチン繊維類、特に髪などのヒトのケラチン繊維類を酸化染色組成物において、適切な染色用媒体中に、一パラーフェニレンジアミン、2-メチル-パラーフェニレンジアミン、および酸によるそれらの付加塩類から選択される少なくとも 1 つの第 1 の酸化塩基、

次の式 (I) :

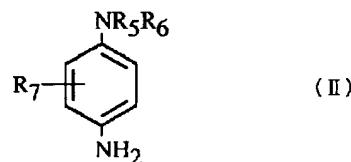
【化 3】



〔上式 (I) 中、R₁は、水素原子、またはC₁—C₄のアルキル基、C₁—C₄のモノヒドロキシアルキル基、またはC₂—C₄のポリヒドロキシアルキル基を表し；R₂およびR₃は、同一でも異なっていてもよく、水素原子、またはC₁—C₄のアルキル基、もしくはC₁—C₄のヒドロキシアルコキシ基を表し、R₄は、C₁—C₄のアルコキシ基、C₁—C₄のアミノアルコキシ基、C₁—C₄のモノヒドロキシアルコキシ基またはC₂—C₄のポリヒドロキシアルキル基、または2, 4-ジアミノフェノキシアルコキシ基を表し、R₁が水素原子を示す場合、R₂およびR₄は同時にβ-ヒドロキシエチルオキシ基を示さず、R₁、R₂およびR₃が同時に水素原子を示す場合、R₄はメトキシ以外のものである〕で示されるメターフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩から選択される少なくとも 1 つの修正剤、

次の式 (I I) :

【化 4】



〔上式 (I I) 中、R₅は、C₁—C₄のアルキル基、C₁—C₄のモノヒドロキシアルキル基、またはC₂—C₄のポリヒドロキシアルキル基を表し；R₆は、C₁—C₄のモノヒドロキシアルキル基、またはC₂—C₄のポリヒドロキシアルキル基を表し；R₇は、水素原子、C₁—C₄のアルコキシ基、または

ハロゲン原子を示す〕、で示される第 3 級パラーフェニレンジアミン誘導体類、および酸とのそれらの付加塩類から選択される少なくとも 1 つの第 2 の酸化塩基、を含有してなる酸化染色組成物にある。

【0012】上述した組成物類で得られる着色は、良好な染色強度を有し、大気中の要因、例えば、光および陥悪な天候、汗、および髪が受けるであろう種々の処理（洗髪、パーマ）のいずれに対しても、優れた抵抗力を有する。これらの特性は、洗髪や光に対して、得られた着色の抵抗力に関し、特に顕著である。

【0013】本発明の他の主題は、この組成物を使用するケラチン繊維類の酸化染色方法にある。

【0014】本発明の染色組成物類に使用可能な酸による付加塩類は、特に、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類および酒石酸塩類から選択できる。

【0015】上述した式 (I) のメターフェニレンジアミン誘導体類としては、特に、3, 5-ジアミノ-1-エチル-2-メトキシベンゼン、3, 5-ジアミノ-2-メトキシ-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシベンゼン、1, 3-ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)プロパン、ビス(2, 4-ジアミノフェノキシ)メタン、1-(β-アミノエチルオキシ)-2, 4-ジアミノベンゼン、2-アミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-4-メチルアミノベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-エトキシ-5-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-5-(β-ヒドロキシエチルオキシ)-1-メチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β, γ-ジヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-アミノ-4-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類を挙げることができる。

【0016】上述した式 (I I) の第 3 級パラーフェニレンジアミン誘導体類としては、特に、1-(N-エチル-N'-β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン、1-N, N'-ビス(β, γ-ジヒドロキシプロピル)アミノ-4-アミノベンゼン、および酸とのそれらの付加塩類を挙げることができる。

【0017】パラーフェニレンジアミンおよび/または2-メチル-パラーフェニレンジアミンおよび/または酸とのこれらの化合物類の付加塩(類)は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約0.0005~10重量%、さらに好ましくは、約0.05~7重量%である。

【0018】メターフェニレンジアミン誘導体、すなわち、本発明の式 (I) の誘導体は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約0.0001~5重量%、さらに好ましくは、0.005~3重量%である。

【0019】第3級パラーフェニレンジアミン誘導体、すなわち、本発明の式(I I)の誘導体類は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約0.0005~10重量%、さらに好ましくは、0.05~7重量%である。

【0020】染色に適切な媒体（またはビヒクル）は、一般に、水、または、水と、水に十分に溶解しない化合物類を可溶化させるための少なくとも1つの有機溶媒との混合物からなる。有機溶媒類としては、例えば、C₁~C₄の低級アルカノール類、例えば、エタノールおよびイソプロパノール；グリセロール；グリコール類およびグリコールエーテル類、例えば、2-ブトキシエタノール、プロピレンジコール、ジエチレングリコール=モノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、また芳香族アルコール類、例えば、ベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、それらの類似物および混合物を挙げることができる。

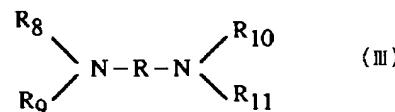
【0021】溶媒類は、染色組成物の全重量に対して、好ましくは、約1~40重量%、さらに好ましくは、約5~30重量%の割合で存在する。

【0022】上述した染色組成物のpHは、一般的に、2~12である。ケラチン繊維類の染色に従来より使用されている酸性化剤類または塩基性化剤類を使用して、所望の値に調節することができる。

【0023】酸性化剤類としては、例えば、鉱酸類または有機酸類、例えば、塩酸、オルトリン酸、カルボン酸類、例えば、酒石酸、クエン酸および乳酸、およびスルホン酸類を挙げることができる。

【0024】塩基性化剤類としては、例えば、アンモニア水、アルカリ金属の炭酸塩、アルカノールアミン類、例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミン類、およびそれらの誘導体類、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム、および次の式(I I I)：

【化5】



[上式(I I I)中、Rは、任意にヒドロキシル基またはC₁~C₄のアルキル基で置換されるプロピレン基；R₈、R₉、R₁₀およびR₁₁は、同一でも異なっていてもよく、水素原子またはC₁~C₄のアルキル基、またはC₁~C₄のヒドロキシアルキル基を表す]で示される化合物類を挙げることができる。

【0025】本発明の染色組成物は、上述した染料に加えて、他の酸化塩基類および/または他の修正剤類および/または直接染料類、特に、色調を変調させるもの、または光沢を富ませるものを含有してもよい。

【0026】また、本発明の染色組成物は、従来より髪の染色組成物類に使用されている種々のアジュバント

類、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性、両性、双性の界面活性剤類またはそれらの混合物類、無機または有機の増粘剤類、酸化防止剤類、浸透剤類、金属イオン封鎖剤類、香料類、バッファー類、分散剤類、コンディショナー類、例えば、シリコーン類、例えば、皮膜形成剤類、防腐剤類、乳白剤類を含有してもよい。

【0027】本発明の染色組成物は、種々の形態、例えば、液体類、クリーム類またはゲル類の形態、またはケラチン繊維類、特にヒトの髪を染色するのに適した他の形態で提供することができる。

【0028】本発明の他の主題は、上述した染色組成物を使用するケラチン繊維類、特に、髪などのヒトのケラチン繊維類の染色方法にある。

【0029】この方法において、上述した染色組成物は、着色される繊維類に適用され、使用時に染色組成物に添加されるか、同時に、または順次、別々に適用される酸化組成物中に存在する酸化剤により、酸性、中性、アルカリ性のpHで呈色する。

【0030】本発明の染色方法の好ましい実施例では、染色に適した媒体中に、着色を発現させるために十分な量の酸化剤を少なくとも1つ含有する酸化組成物に、上述した染色組成物を、使用時に混合する。ついで、得られた混合物をケラチン繊維類に適用し、約3~40分間、好ましくは約5~30分間、作用するまで放置し、その後、繊維類をすぎ、洗髪し、再度すすいで乾燥させる。

【0031】上述した酸化組成物中に存在する酸化剤は、従来よりケラチン繊維類の酸化染色に使用されている酸化剤類から選択可能であり、このようなものとしては、過酸化水素、過酸化尿素、アルキル金属の臭素酸塩、過塩(per salt)類、例えば、過ホウ酸塩および過硫酸塩を挙げることができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0032】上述した酸化剤を含有する酸化組成物のpHは、染色組成物と混合した後に、ヒトのケラチン繊維に適用される組成物のpHが、結果として、2~12、さらに好ましくは5~11の間で変わりうるような値とされる。これは、ケラチン繊維類の染色で従来から使用されている、例えば、上述したような酸性化剤またはアルカリ性化剤で所望の値に調整される。

【0033】また、上述した酸化組成物は、髪の染色組成物に、従来より使用されている種々のアジュバント類、例えば、上述したものを含有してもよい。

【0034】ケラチン繊維類に最終的に適用される組成物は、種々の形態、例えば、液体類、クリーム類またはゲル類、またはケラチン繊維、特に、ヒトの髪を染色するために適切な任意の他の形態で提供できる。

【0035】本発明の他の主題は、多区分装置または染色キット、すなわち上述した染色組成物を収容する第1の区分と、上述した酸化組成物を収容する第2の区分の

多区分を有する任意の他の包装システムにある。これらの装置は、髪に適用される所望の混合物を得るために手段を装備したものであってよく、このような装置としては、例えば、本出願人の仏国特許第2586913号が挙げられる。

【0036】

【実施例】次に、本発明の実施例を例証するが、これらは、本発明を限定するものではない。

【0037】実施例1ないし3

次の表1に示す本発明の染色組成物を調製した（含有量はグラムで表す）。

【表1】

表1

実施例	1	2	3
バラ・フェニレンジアミン	0.7		0.2
2-メチル・バラ・フェニレンジアミン		0.2	
2, 4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン=ジヒドロクロリド	0.08	0.05	
2-アミノ-4-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノ-1-メトキシベンゼン			0.1
1-N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン-スルファート	0.15	0.3	0.1
レゾルシノール	0.5	0.4	0.35
共通の染料ビヒクル (*)	(*)	(*)	(*)
水	全体を100gとする量	全体を100gとする量	全体を100gとする量

(★) 表1中、共通の染料ビヒクルは、以下の組成からなる。

- 2 molのグリセロールでポリグリセロール化されたオレイルアルコール	4. 0 g
- 78%の活性物質類を含有する、4 molのグリセロールでポリグリセロール化されたオレイルアルコール	5. 69 g (活性物質)
- オレイン酸	3. 0 g
- AKZO社からエトミーン (ETHOMEEN) 012 の商品名で販売されている2 molのエチレンオキシドによるオレイルアミン	7. 0 g
- 55%の活性物質を含有する、ジエチルアミノプロピル=ラウリルアミノスクシンナマート、ナトリウム塩	3. 0 g (活性物質)
- オレイルアルコール	5. 0 g
- オレイン酸=ジエタノールアミド	12. 0 g
- プロピレングリコール	3. 5 g
- エチルアルコール	7. 0 g
- ジプロピレングリコール	0. 5 g
- プロピレングリコール=モノメチルエーテル	9. 0 g
- 35%の活性物質を含有する、メタ重亜硫酸ナトリウム水溶液	0. 455 g (活性物質)
- 酢酸アンモニウム	0. 8 g

-酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	適量
香料、防腐剤	適量
-20%のNH ₃ を含有するアンモニア水溶液	10.2 g
【0038】使用時に、各々の染色組成物を、pHが約3で、20容量の過酸化水素水（6重量%）を含有する、同量の酸化組成物に混合した。	0分間適用した。ついで、前記髪の束をすぎ、通常の洗髪を行い、乾燥した。
【0039】得られた各々の混合物のpHを約10.2にし、白髪を90%含有する天然の灰色の髪の束に、3	【0040】髪の束は、次の表2に示す色調に染色された。

表2

実施例	天然の髪の色調
1	栗灰色
2	金褐色
3	金灰色

【0041】比較例1、2および実施例4

次の表3に示す染色組成物を調製した。

【表3】

表3

実施例	比較例1	比較例2	実施例4
パラ・フェニレンジアミン (mol)	3×10^{-3}		2.5×10^{-3}
2,4-ジアミノ-1-(β -ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン=ジヒドロクロリド (mol)	3×10^{-3}	3×10^{-3}	0.5×10^{-3}
1-N, N'-ビス(β -ヒドロキシエチル)アミノ-4-アミノベンゼン-スルファート (mol)		3×10^{-3}	3×10^{-3}
共通の染料ビヒクリ(“)	(“)	(“)	(“)
水	全体を 100 g とする量	全体を 100 g とする量	全体を 100 g とする量

【0042】各々の染料組成物は、染料類を全体で 6×10^{-3} mol含有する。

【0043】使用時に、各々の染色組成物を、pHが約3で、20容量の過酸化水素水（6重量%）を含有する、同量の酸化組成物に混合した。

【0044】得られた各々の混合物のpHを約10.2にし、白髪を90%含有するパーマがかかった灰色の髪の束に、30分間適用した。ついで、前記髪の束をすぎ、通常の洗髪を行い、乾燥した。

【0045】続いて、髪の束の色を、ミノルタCM2002色差計で、マンセル系により評価した。

【0046】マンセル表記法により、色を、用語HV/Cにより定義した。なお、3つのパラメーターは、それぞれ、色調または色相(H)、強度または明度(V)、および純度または彩度(C)を示し、この用語における斜線は、単に協約上のものであって、割合を示すものではない。

【0047】このように染色された髪の束を、続いて、

洗髪耐久試験〔アヒバーテキソマット (Ahiba-Texomat)〕機にかけた。

【0048】このため、髪の束を、通常のシャンプー溶液に浸されたバスケットに入れた。このバスケットを頻繁に上下に動かしたり、回転して、手の摩擦作用を再現し、泡立てた。

【0049】この試験を3分間行った後、髪の束を取り出し、すすいで乾燥した。染色された髪の束を、連続して8回、洗髪試験にかけた。

【0050】髪の束の色を、ミノルタCM2002色差計を使用し、再度、マンセル系にて評価した。

【0051】洗髪前の髪の束の色と、洗髪後の髪の束の

色の色差は、例えば、「色、工業と技術 (Couleur, Industrie et Technique)」の1978年度版の第5巻、14-17頁に記載されている、ニッカーソン (Nickerson) の式：
 $\Delta E = 0.4 C_o \Delta H + 6 \Delta V + 3 \Delta C$
を適用することによって算出される。

【0052】この式において、 ΔE は2つの髪の束の色差を表し、 ΔH 、 ΔV および ΔC は、H、VおよびCのパラメータの絶対値の変動を表し、 C_o は、色差が算出される髪の束の純度を表す。

【0053】結果を次の表4に示す。

【表4】

表4

	洗髪前の髪の色	洗髪後の髪の色	退色度合い			
			ΔH	ΔV	ΔC	ΔE
比較例1	8.55 PB 0.3/1.7	9.5 PB 1.9/2.1	0.95	1.6	0.4	11.5
比較例2	6.75 PB 0.3/3.4	1.25 PB 1.6/4.1	5.5	1.3	0.7	17.4
実施例4	7.95 PB 0.3/1.6	7.0 PB 0.9/2.8	0.95	0.6	1.2	7.8

【0054】本発明の実施例4の組成物、すなわち、パラーフェニレンジアミン、本発明の式(I)で示されるメターフェニレンジアミン誘導体、および本発明の式(II)で示される第3級パラーフェニレンジアミン誘導体を含有する組成物により、上述した3つの化合物類

のうち、各々2つのみを含有するために、本発明の一部とはならない、比較例1および2の組成物により得られた着色よりも、洗髪に対する抵抗力に優れた着色が得られることが、この結果により示された。